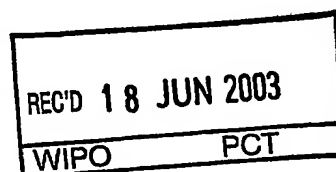


**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 26 182:2

**Anmeldetag:** 12. Juni 2002

**Anmelder/Inhaber:** Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetall-  
verbindungen sowie deren Verwendung in  
Katalysatorsystemen bei der Polymerisation  
und Copolymerisation von Olefinen

**IPC:** C 07 F, C 07 C, C 08 F

**Bemerkung:** Die vollständige Seite 12 der Beschreibung  
ist am 9. April 2003 eingegangen.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Agurke

# Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetallverbindungen sowie deren Verwendung in Katalysatorsystemen bei der Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetallverbindungen, insbesondere von *ansa*-Bisindenyl-Metallocenen mit speziellem Substitutionsmuster, die entsprechenden Übergangsmetallverbindungen selbst und ihre Verwendung bei der Herstellung von Katalysatorsystemen sowie die Anwendung der Katalysatorsysteme bei der Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen.

10

Metallocene können, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Cokatalysatoren, als Katalysatorkomponente für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen verwendet werden. Insbesondere werden als Katalysatorvorstufen halogenhaltige Metallocene eingesetzt, die sich beispielsweise durch ein Aluminoxan in einen polymerisationsaktiven kationischen Metallocenkomplex überführen lassen (EP-A-129368).

15

Die Herstellung von Metallocenen und *ansa*-Metallocenen ist an sich bekannt (US 4,752,597; US 5,017,714; EP-A-320762; EP-A-416815; EP-A-537686; EP-A-669340; H. H. Brintzinger et al.; Angew. Chem., 107 (1995), 1255; H. H. Brintzinger et al., J. Organomet. Chem. 232 (1982), 233). Dazu können zum Beispiel Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen mit Halogeniden von Übergangsmetallen wie Titan, Zirkonium und Hafnium umgesetzt werden.

20

In der EP-A-0 576 970 werden  $C_2$ -symmetrische Metallocene mit arylsubstituierten Indenylderivaten als Liganden, das Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Katalysatoren beschrieben. Nach dieser Patentanmeldung werden die Metallocenkatalysatoren über ein 2-Alkyl-4-aryl-1-indanon als Zwischenstufe aufgebaut. Aus diesen Indanonen lassen sich direkt keine 2,3-Dialkyl-4-aryl-1-indene herstellen.

25

Die EP-A-0 659 757 beschreibt  $C_1$ -symmetrische Metallocene auf der Basis substituierter Indenylliganden, wobei die dort genannten Indenylliganden an der Position 3 des Indenyls nicht substituiert sind.

30

Die WO 01/48034 beschreibt *ansa*-Bisindenyl-Metallocene mit einer Kombination unterschiedlicher Substituenten an den Positionen 2 und 4 am Indenylliganden. Mit den daraus erhältlichen Katalysatorsystemen lassen sich sowohl Propylen-Ethylen-Copolymere als Rubber-Phase mit ausreichender Molmasse als auch Propylenhomopolymere mit hinreichend hohem Schmelzpunkt für eine ausreichende Steifheit der Matrix erzeugen.

35

40

Durch die Variation des Substitutionsmusters an den Ligandsystemen von *ansa*-Metallocenen werden die räumlichen Gegebenheiten um das aktive Zentrum, wie auch dessen elektronische Struktur verändert. Hierdurch lassen sich beispielsweise das Polymerisationsverhalten der Katalysatorbestandteile, wie letztlich auch die Eigenschaften der Polymeren wie Isotaktizität, Kettenlänge oder Molmasse sowie letztendlich die makroskopischen Materialeigenschaften dieser Polymeren beeinflussen.

Insbesondere bei der Ethylen/Propylen-Copolymerisation werden jedoch mit den Katalysatorsystemen des genannten Standes der Technik meist Copolymere mit noch zu niedrigen Molmassen und/oder noch zu geringem Ethylen-Einbau erhalten. Es besteht daher ein Bedarf an geeigneten Katalysatorsystemen, die besonders hohe Ethylen-Einbauraten bei der Ethylen/Propylen-Copolymerisation bei gleichzeitiger hoher Isotaktizität des Polypropylen-Anteiles ermöglichen. Ferner besteht ein Bedarf an Katalysatorsystemen, die eine hohe Molmasse und eine hohe Ethylen-Einbaurate ohne Molmasseneinbruch des Copolymers sowie eine Molmassenerhöhung des resultierenden Copolymers im Vergleich zur Molmasse des Homopolymers ermöglichen. Ferner besteht ein kontinuierlicher Bedarf an einfachen und hocheffektiven Verfahren zur Synthese mehrfach substituierter Indenylligandsysteme zur Verwendung in polymerisationsaktiven Metallocenverbindungen.

Es bestand somit die Aufgabe, neue  $C_1$ - und  $C_2$ -symmetrische Metallocene als Katalysatoren bzw. Katalysatorbestandteile für die Olefinpolymerisation bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik vermeiden und eine gezielte Steuerung des Polymerisationsverhaltens und der Polymereigenschaften ermöglichen.

Die Lösung der oben genannten Aufgabe besteht in den erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen gemäß Anspruch 1, einem Verfahren zur Herstellung dieser Übergangsmetallverbindungen gemäß dem unabhängigen Verfahrensanspruch sowie deren Verwendung als Katalysatorbestandteil bei der (Co-)Polymerisation von Olefinen gemäß dem unabhängigen Verwendungsanspruch.

Bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich aus der Kombination der Merkmale der unabhängigen Ansprüche mit den Merkmalen der jeweiligen abhängigen Unteransprüche.

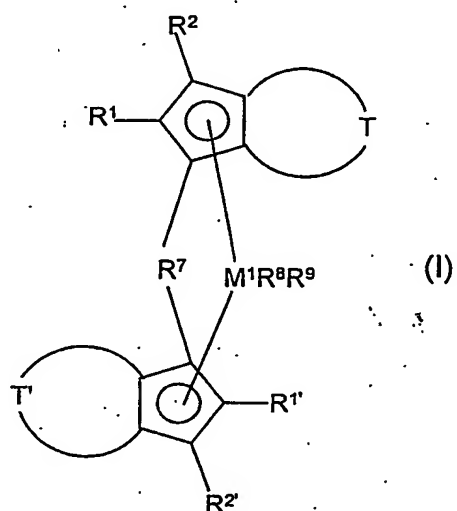
35

40

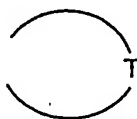
# Übergangsmetallverbindung:

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Metallocene mit einem bestimmten Substitutionsmuster an den 2-, 3- und 4-Positionen mindestens eines Indenylrestes bzw. den räumlich entsprechenden Positionen eines Cyclopentadienylderivates die oben genannten Aufgaben besonders gut lösen.

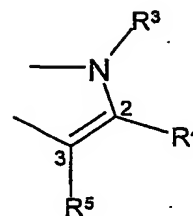
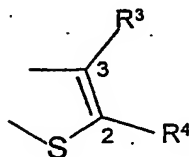
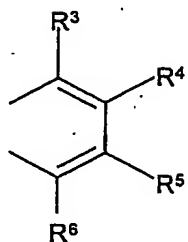
Gemäß einem ersten Aspekt sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung somit Übergangsmetallverbindungen der Formel (I)



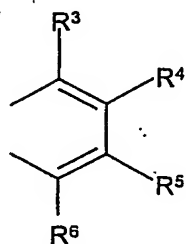
worin



für eine zweibindige Gruppe wie

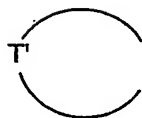


insbesondere für



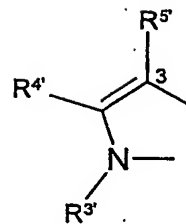
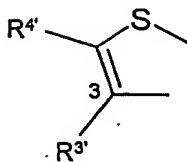
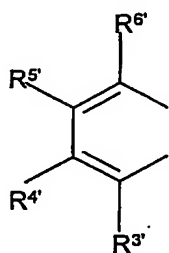
steht und

5



für eine zweibindige Gruppe wie

10



15

steht, und worin

20

M<sup>1</sup>

gleich Titan, Zirkonium oder Hafnium ist, bevorzugt Zirkonium ist;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>

gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl; C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl; sowie fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl;

25

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>

gleich oder verschieden sind, gleich oder ungleich R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> sind, und Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl; C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl; sowie fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl;

30

R<sup>3</sup>

eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe ist, wie eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl; sowie fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl bedeutet, wobei der Arylteil dieser Gruppen gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, oder R<sup>3</sup> mit R<sup>4</sup> ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bildet, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann;

35

R<sup>3</sup>

Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe ist, wie eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Heteroaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl; sowie fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl bedeutet, wobei der Arylteil dieser Gruppen gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl ein- oder

40

mehrfach substituiert sein kann, oder  $R^3$  mit  $R^4$  ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bildet, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann;

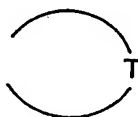
$R^4$ ,  $R^4$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, wie lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl;  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_4$ - $C_{18}$ -Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl; sowie fluorhaltiges  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl bedeuten;

$R^5$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^6$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, wie lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl;  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_4$ - $C_{18}$ -Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl; sowie fluorhaltiges  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl bedeuten;

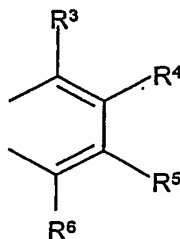
$R^7$  ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten ist, ausgewählt aus der Gruppe  $M^2R^{10}R^{11}$ , worin  $M^2$  Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff ist, bevorzugt Silicium und  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl; Trialkylsilyl, insbesondere Trimethylsilyl, Triarylsilyl oder eine Alkyl-Aryl-Silyl Gruppe bedeuten;

$R^8$ ,  $R^9$  gleich oder verschieden sein können und Halogen, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenolat bedeuten, oder  $R^8$  und  $R^9$  miteinander verknüpft sein können und ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann.

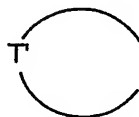
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), die denen



für

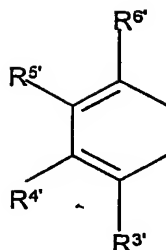


steht, und



für

5



10 steht, wobei die Substituenten  $R^3$  bis  $R^6$  und  $R^3$  bis  $R^6$  wie oben angegeben definiert sind.

Insbesondere bevorzugt sind Metallocene der Formel (I), in denen  $R^1$  ungleich Wasserstoff ist,  $R^2$  gleich Wasserstoff ist und  $R^3$  gleich  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl ist.

15 Die Substituenten sind weiterhin gemäß der vorliegenden Erfindung wie folgt definiert:

Der Begriff "Alkyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, die auch cyclisch sein können. Bevorzugt ist ein  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *n*-Pentyl, *n*-Hexyl, *n*-Heptyl, *n*-Octyl, *n*-Nonyl, *n*-Decyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, Isohexyl, sec-Butyl oder *tert*-Butyl.

Der Begriff "Alkenyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer, ggf. auch mehreren C-C-Doppelbindungen, die kumuliert oder alterniert sein können.

Der Begriff "Alkylalkenyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer, ggf. auch mehreren C-C-Doppelbindungen, die isoliert sind, so dass der Substituent sowohl Alkyl- als auch Alkenylabschnitte aufweist.

Der Begriff "Aryl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet aromatische und gegebenenfalls auch kondensierte polyaromatische Kohlenwasserstoffsubstituenten, die gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl ein- oder mehrfach substituiert sein können. Bevorzugte Beispiele für Arylsubstituenten sind insbesondere Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Propylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-*tert*-Butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 9-Anthracenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-*tert*-butylphenyl oder 4-Trifluormethylphenyl.

Der Begriff "Heteroaryl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet aromatische Kohlenwasserstoffsubstituenten, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Kombinationen davon ersetzt sind. Diese können wie die Arylreste gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl ein- oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugte Beispiele sind Pyridinyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- und *tert*-Butylresten substituierte Derivate davon.

Der Begriff "Arylalkyl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet arylhaltige Substituenten, deren Arylrest über eine Alkylkette mit dem Indenylrest verknüpft ist. Bevorzugte Beispiele sind Benzyl, substituiertes Benzyl, Phenethyl, substituiertes Phenethyl und dergleichen.

Mit "fluorhaltig" ist gemeint, dass mindestens ein, bevorzugt mehrere und maximal alle Wasserstoffatome eines Substituenten durch Fluoratome ausgetauscht sind. Beispiele erfindungsgemäß bevorzugter fluorhaltiger Substituenten sind Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 4-Perfluor-*tert*-Butylphenyl und dergleichen.

Der Begriff "verbrückendes Strukturelement" bezeichnet eine zweibindige Gruppe, welche die beiden Indenylreste über die Positionen 1 und 1' miteinander verbindet. Bevorzugte Beispiele hierfür sind Gruppen mit dem Aufbau M<sup>2</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, worin M<sup>2</sup> Silicium ist und R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden sein können und eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, Trialkylsilyl, insbesondere Trimethylsilyl, Triarylsilyl oder eine Alkyl-Aryl-Silyl Gruppe bedeuten. Als verbrückendes Strukturelement besonders bevorzugte Gruppen sind Si(Me)<sub>2</sub>, Si(Ph)<sub>2</sub>, Si(Me)(Et), Si(Ph)(Me), Si(Ph)(Et), Si(Me)(SiMe<sub>3</sub>), Si(Et)<sub>2</sub>, worin Ph für ein substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Me für Methyl und Et für Ethyl steht.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Übergangsmetallverbindungen der Formel (I) zur Verfügung gestellt, worin:

- 30 M<sup>1</sup> gleich Zirkonium ist;  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sec*-Butyl, *tert*-Butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl sind, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder *iso*-Propyl sind;  
35 R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sec*-Butyl, *tert*-Butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder *iso*-Propyl sind, wobei ganz besonders bevorzugt R<sup>1'</sup> gleich Methyl, Ethyl oder *iso*-Propyl und R<sup>2'</sup> gleich Wasserstoff ist;  
R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe bedeuten, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere gleich Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Propylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-*tert*-Butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 9-  
40



Anthracenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-*tert*-butylphenyl oder 4-Trifluormethylphenyl sind, oder worin zwei Reste  $R^3$  mit  $R^4$  und/oder  $R^3$  mit  $R^4$  ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere eine substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt eine unsubstituierte 1,4-Buta-1,3-dienylengruppe bilden, und  $R^3$  auch Wasserstoff sein kann;

5  $R^4, R^4$  gleich oder verschieden sind und entweder Wasserstoff bedeuten oder  $R^4$  mit  $R^3$  und/oder  $R^4$  mit  $R^3$  ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, wobei Wasserstoff bevorzugt ist;

10  $R^5, R^5, R^6, R^6$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl;  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_4$ - $C_{18}$ -Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl; sowie fluorhaltiges  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl bedeuten, wobei Wasserstoffatom besonders bevorzugt ist;

15  $R^7$  ein verbrückendes Strukturelement  $SiR^{10}R^{11}$  ist und  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sind und eine  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe bedeuten, wobei  $R^7$  besonders bevorzugt gleich  $Si(Me)_2$ ,  $Si(Ph)_2$ ,  $Si(Et)_2$ ,  $Si(Me)(Ph)$ ,  $Si(Me)(SiMe_3)$  ist; und

$R^8, R^9$  gleich Chlor oder Methyl ist.

Ganz besonders bevorzugt sind verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (I), worin:

20  $M^1$  gleich Zirkonium ist;

$R^1, R^2$  gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Isopropyl sind;

$R^1, R^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Isopropyl sind, wobei bevorzugt  $R^2$  Wasserstoff ist und insbesondere  $R^1$  gleich Methyl ist;

25  $R^3, R^3$  gleich oder verschieden sind und eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Propylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-*tert*-Butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 9-Anthracenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-di-*tert*-Butylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl,  $C_4$ - $C_{18}$ -Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl, fluorhaltiges  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl oder fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl sind, und zwei Reste  $R^3$  mit  $R^4$  und/oder  $R^3$  mit  $R^4$  ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann;

30  $R^4, R^4$  gleich oder verschieden sind und entweder Wasserstoff bedeuten oder mit  $R^3$  und  $R^3$  ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden, wobei Wasserstoff und das gebildete 4,5-Benzindenyl-Gerüst besonders bevorzugt sind;

35  $R^5, R^5, R^6, R^6$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, wie lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl;  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_4$ - $C_{18}$ -Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl; sowie fluorhaltiges  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl bedeuten, wobei Wasserstoff besonders bevorzugt ist;

$R^7$  ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet, wobei  $R^7$  besonders bevorzugt gleich  $\text{Si}(\text{Me})_2$ ,  $\text{Si}(\text{Ph})_2$ ,  $\text{Si}(\text{Et})_2$ ,  $\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})$ ,

$\text{Si}(\text{Me})(\text{SiMe}_3)$  ist; und

$R^8$ ,  $R^9$  Chlor oder Methyl ist.

5

Nicht einschränkende Beispiele für ganz besonders bevorzugte Übergangsmetallverbindungen der Formel (I) sind:

Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-

10 zirkoniumdichlorid;

Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

15 Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-

20 indenyl)-zirkoniumdichlorid;

Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

Dimethylsilandiyl-(2-methyl-3-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

25 Dimethylsilandiyl-(2-methyl-3-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

Dimethylsilandiyl-(2-methyl-3-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

Dimethylsilandiyl-(2-ethyl-3-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-tert-

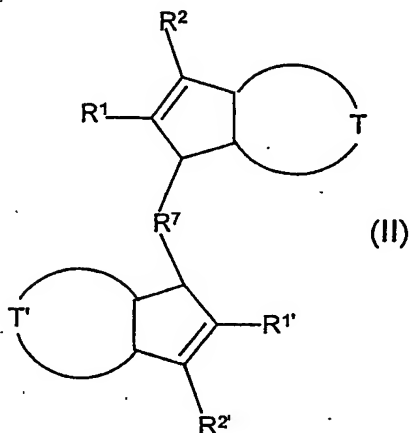
30 butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

Dimethylsilandiyl-(2-ethyl-3-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

Dimethylsilandiyl-(2-isopropyl-3-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

35 Dimethylsilandiyl-(2-isopropyl-3-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid;

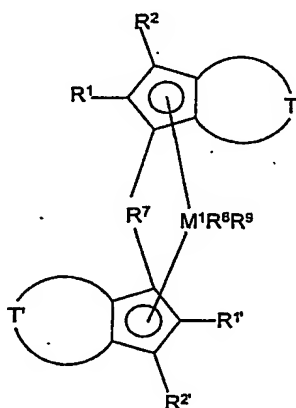
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Ligandensystem der Formel (II) oder seiner Doppelbindungsisomere,



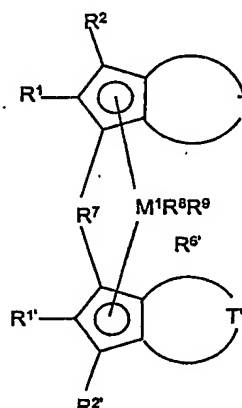
15 worin die Variablen wie in Formel I definiert sind, einschließlich der bevorzugten Ausführungsformen.

Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formel (I) zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Vergleich zu den meisten bekannten symmetrisch oder unsymmetrisch substituierten Metallocenen bei der Copolymerisation von Propylen mit anderen Olefinen, insbesondere Ethylen sehr hochmolekulare Copolymere liefern. Hinzu kommt ein im Vergleich zum Homopolymer ähnlicher Molmassenaufbau. Insbesondere ist ein hoher Ethylengehalt im Copolymer und eine hohe Polymerisationsaktivität bei heterogen geführten Polymerisationen hervorzuheben.

25 Statt der reinen chiralen verbrückten racemischen bzw. pseudo-racemischen Metallocenverbindungen der Formel (I) können bei der Katalysatorherstellung auch Gemische aus den Metallocenen der Formel (I) und den entsprechenden meso bzw. pseudo-meso Metallocenen zur Katalysatorherstellung eingesetzt werden.



rac bzw. pseudo-rac



meso bzw. pseudo-meso

Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäßen Metallocene sind:

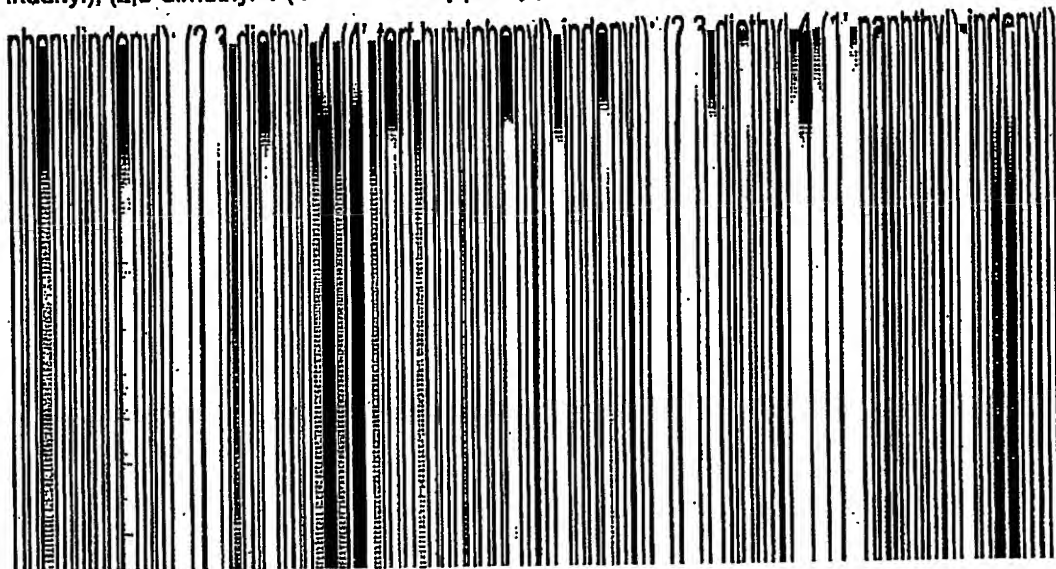
- Dimethylsilandiyl-indenyl-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl-4,5-benzindenyl-L-zirkoniumdichlorid  
5 Dimethylsilandiyl-4-phenylindenyl-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
15 Dimethylsilandiyl(2-ethylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
20 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-trifluormethylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-propyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-propyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-propyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isopropylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
25 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-trifluormethylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
30 Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-butyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
35 Dimethylsilandiyl(2-butyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-butyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
40 Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(3-methyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(3-methyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(3-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(3-methyl-4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 5 Dimethylsilandiyl(2,3-dimethylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4,5-benzindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 10 Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4-(4'-trifluormethylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-(4'-methoxyphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-(9'-anthracenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-3-methyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-3-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 20 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-3-methyl-4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-3-methyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-3-methyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-3-methyl-4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-3-methyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 25 Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-3-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-3-methyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-3-methyl-4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid

wobei L folgende Substrukturen sind:

30

(2,3-dimethyl-4,5-benzindenyl); (2,3-dimethyl-4-phenylindenyl); (2,3-dimethyl-4-(4'-methylphenyl)-indenyl); (2,3-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-indenyl); (2,3-dimethyl-4-(3',5'-di-tert-butylphenyl)-indenyl); (2,3-dimethyl-4-(4'-trifluormethylphenyl)-indenyl); (2,3-diethylindenyl); (2,3-diethyl-4-



- Dimethylsilandiyl(3-methyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(3-methyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(3-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(3-methyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
5 Dimethylsilandiyl(2,3-dimethylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4,5-benzindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
10 Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2,3-dimethyl-4-(4'-trifluormethylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-(4'-methoxyphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-(9'-anthracenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-methyl-3-ethyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-3-methyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-3-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
20 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-3-methyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-3-methyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-3-methyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-3-methyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-3-methyl-4-phenylindenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
25 Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-3-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-3-methyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiyl(2-isobutyl-3-methyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid

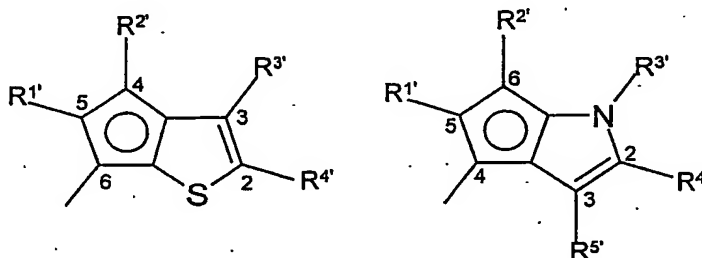
wobei L folgende Substrukturen sind:

- 30 (2,3-dimethyl-4,5-benzindenyl); (2,3-dimethyl-4-phenylindenyl); (2,3-dimethyl-4-(4'-methylphenyl)-indenyl); (2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl); (2,3-dimethyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl); (2,3-dimethyl-4-(4'-trifluormethylphenyl)-indenyl); (2,3-diethylindenyl); (2,3-diethyl-4-phenylindenyl); (2,3-diethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl); (2,3-diethyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl);  
35 (2,3-diethyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl); (2,3-diethyl-4-(4'-trifluormethylphenyl)-indenyl); (2,3-dipropyl-4-phenylindenyl); (2,3-dipropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl); (2,3-dipropyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl); (2,3-dipropyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl); (2-methyl-3-ethylindenyl); (2-methyl-3-ethyl-4-phenylindenyl); (2-methyl-3-ethyl-4-(4'-ethylphenyl)-indenyl); (2-methyl-3-ethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl); (2-methyl-3-ethyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl); (2-methyl-3-ethyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl); (2-methyl-3-ethyl-4-(4'-trifluormethylphenyl)-indenyl); (2-methyl-3-
- 40

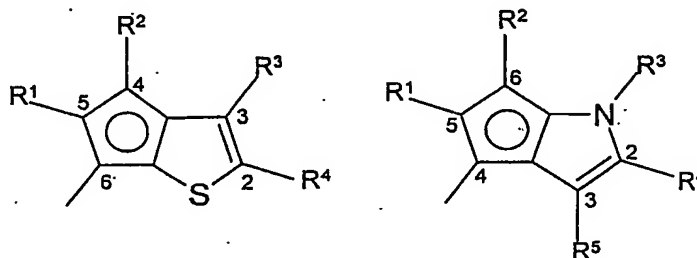
isopropylindenyl); (2-methyl-3-isopropyl-4-phenylindenyl); (2-methyl-3-isopropyl-4-(4'-methylphenyl)-indenyl); (2-methyl-3-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl); (2-methyl-3-isopropyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl); (2-methyl-3-isopropyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl); (2-ethyl-3-methyl-4-phenylindenyl); (2-ethyl-3-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl); (2-ethyl-3-methyl-4-(1'-naphthyl)-indenyl); (2-ethyl-3-methyl-4-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-indenyl);

Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen, die entsprechenden Zirkon- $\eta^4$ -Butadien-Verbindungen, sowie Metallocene der Formel (I) mit Zirkoniumfragmenten wie in der WO 00/31090 beschrieben, sowie die entsprechenden Titan- und Hafnium-Verbindungen.

Da insbesondere das Zusammenspiel der sterischen Effekte der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  zusammen mit den Resten  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$  und  $R^{3'}$  für die Polymerisationseigenschaften der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen der Formel (I) von Bedeutung ist, kann prinzipiell der Indenylgrundkörper auch durch einen räumlich ähnlich aufgebauten, insbesondere heteroatomhaltigen bi- oder polycyclischen Kohlenwasserstoffgrundkörper (siehe hierzu WO 98/22486), der zum Beispiel Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff oder Phosphor, bevorzugt Stickstoff oder Schwefel enthalten kann, wie z. B. einem entsprechend substituierten Cyclopenta[2,3-b]thiophen-6-yl- oder Cyclopent[2,3-b]pyrrol-4-yl-Grundkörper ausgetauscht werden.



bzw.



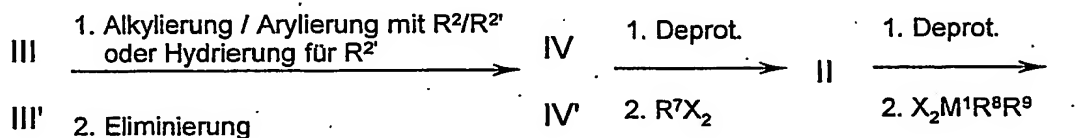
Nicht einschränkende Beispiele für solche heteroatomhaltigen Reste sind 5-Methyl-cyclopenta[2,3-b]thiophen-6-yl, 5-Ethyl-cyclopenta[2,3-b]thiophen-6-yl, 5-Isopropyl-cyclopenta[2,3-b]thiophen-6-yl, 2,3,5-Trimethyl-cyclopenta[2,3-b]thiophen-6-yl, 3,5-Dimethyl-cyclopenta[2,3-b]thiophen-6-yl, 2,5-Dimethyl-3-phenyl-cyclopenta[2,3-b]thiophen-6-yl, 2,5-Dimethyl-3-(p-*t*-butylphenyl)-cyclopenta[2,3-b]thiophen-6-yl, 5-Isopropyl-2-methyl-3-(p-*t*-

butylphenyl)-cyclopenta[2,3-b]thiophen-6-yl, 2,3,5-Trimethyl-3-(p-t-butylphenyl)-cyclopenta[2,3-b]thiophen-6-yl, 1,5-Dimethyl-cyclopent[2,3-b]pyrrol-4-yl, 1,2,3,5-Tetramethyl-cyclopent[2,3-b]pyrrol-4-yl, 2,5-Dimethyl-1-phenyl-cyclopent[2,3-b]pyrrol-4-yl, 2,5-Dimethyl-1-(p-t-butylphenyl)-cyclopent[2,3-b]pyrrol-4-yl, 5-Isopropyl-2-methyl-1-(p-t-butylphenyl)-cyclopent[2,3-b]pyrrol-4-yl und 2,5,6-Trimethyl-1-phenyl-cyclopent[2,3-b]pyrrol-4-yl.

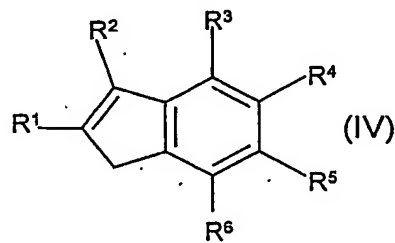
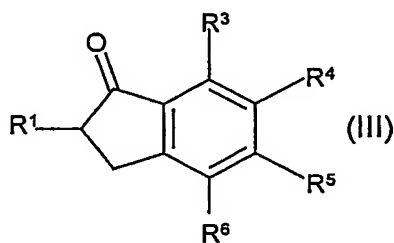
#### Synthese der Übergangsmetallverbindungen:

- Überraschenderweise wurde nun ein Syntheseweg gefunden, durch den sich Metallocene mit einem speziellen Substitutionsmuster darstellen lassen, welche die der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben besonders gut lösen. Ausgewählte ansa-Bisindenyl-Metallocene, insbesondere solche, die mindestens einen, insbesondere genau einen Indenylliganden tragen, der in den Positionen 2, 3 und 4 von Wasserstoff verschiedene Substituenten trägt, lösen diese Aufgaben besonders gut. Erfindungsgemäß ist es möglich, durch eine bestimmte Kombination unterschiedlicher Indene besonders hohe Ethylen-Einbauraten bei der Ethylen-Propylen-Copolymerisation bei gleichzeitiger hoher Isotaktizität des Polypropylen-Anteiles zu erzielen.

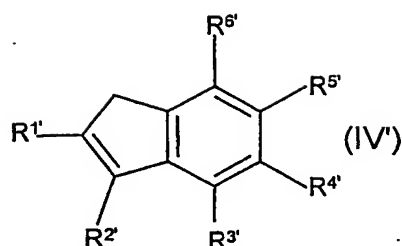
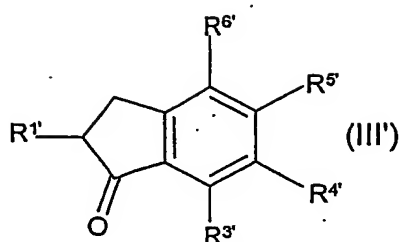
Die Synthese der erfindungsgemäßen Metallocene erfolgt prinzipiell nach folgendem vereinfachten Schema:



mit X gleich Cl, Br, I, O-Tosyl und allen übrigen Bestandteilen und Substituenten wie oben bei Formel (I) beschrieben, wobei III, III', IV und VI' die folgenden Strukturen sind:

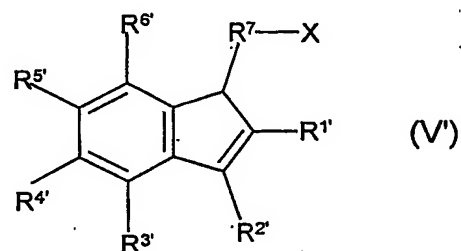
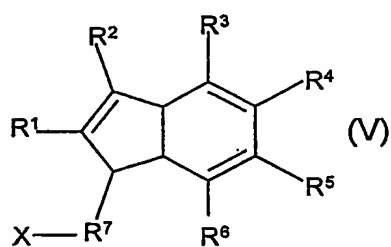






Gemäß einem weiteren Aspekt ist ein Gegenstand der Erfindung somit ein Verfahren zur Herstellung von *ansa*-Metallocenen der Formel (I), umfassend folgende Schritte:

- Umsetzen eines 1-Indanons der Formel (III) oder (III') mit einer Organometallverbindung  $M^3R^2_mHal_n$  bzw.  $M^3R^2_mHal_n$  und anschließende Eliminierung zum substituierten Inden der Formel (IV) bzw. (IV'),  
woro die Variablen  $R^1$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^6$  die Bedeutung wie in Formel (I) haben,  $M^3$  ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, Aluminium oder Titan ist, Hal Halogen bedeutet, m eine ganze Zahl ist und gleich oder größer 1 ist und die Summe von m+n gleich der Wertigkeit von  $M^3$  entspricht;
- Deprotonieren des substituierten Indens der Formel (IV) bzw. (IV') und anschließendes Umsetzen des deprotonierten Indens mit Verbindungen des Typs  $R^7X_2$  zu Verbindungen gemäß Formel (V) bzw. (V') oder deren Doppelbindungsisomere,



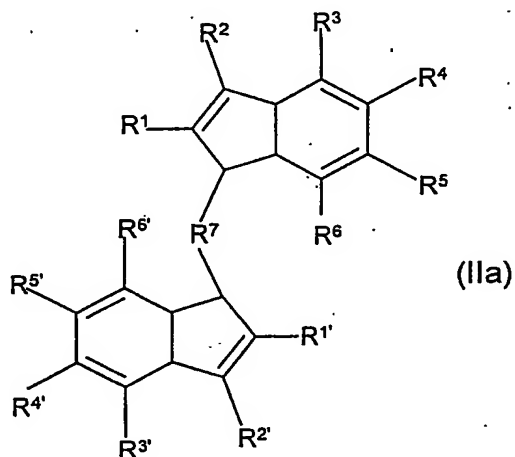
wobei X gleich Cl, Br, I oder O-Tosyl ist und  $R^7$  die Bedeutung wie in Formel I hat;

- c) Umsetzen der Verbindung gemäß Formel (V) oder (V') mit einem weiteren deprotonierten Inden, welches durch Deprotonierung von (IV) oder (IV') erhalten wurde, zum Ligandsystem der Formel (II) oder seiner Doppelbindungsisomere,

5

10

15



- d) Deprotonieren des Ligandsystems der Formel (IIa) oder seiner Doppelbindungsisomere und Umsetzen mit Verbindungen des Typs  $X_2M^1R^8R^9$  zum ansa-Metalloen der Formel (I), wobei X die Bedeutung wie in Formel (V) hat und  $M^1$ ,  $R^8$  und  $R^9$  die Bedeutungen wie in Formel (I) haben.

20

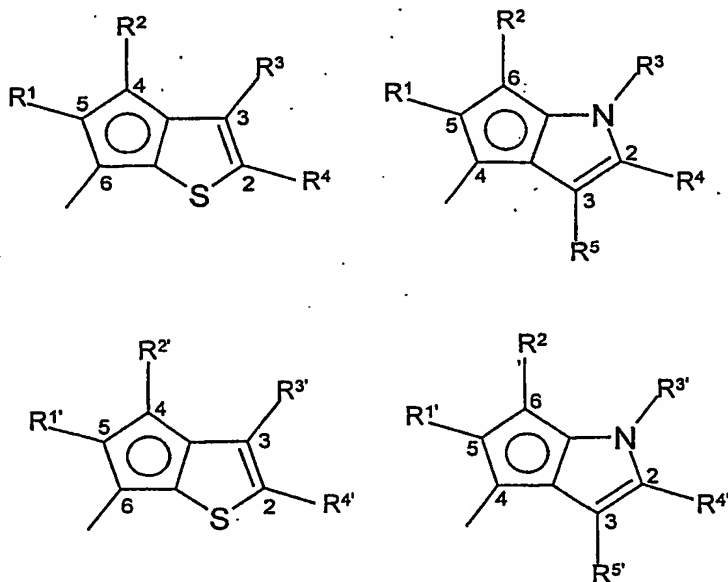
Setzt man in dem oben beschriebenen Verfahren an Stelle eines Indens der Formel (IV) oder (IV'), insbesondere an Stelle eines Indens der Formel (IV') ein räumlich ähnliches, insbesondere heteroatomhaltiges bicyclisches System ein, wie beispielsweise ein entsprechend substituiertes Cyclopenta[2,3-b]thiophen oder Cyclopent[2,3-b]pyrrol,

25

30

bzw.

35



40 so erhält man die entsprechenden Übergangsmetallverbindungen der Formel (I),

5

10

15

worin

20

für eine zweibindige Gruppe wie

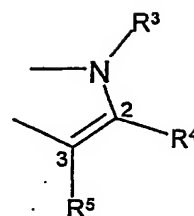
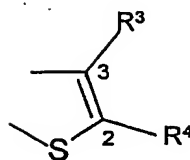
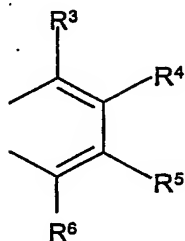
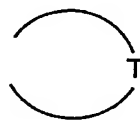
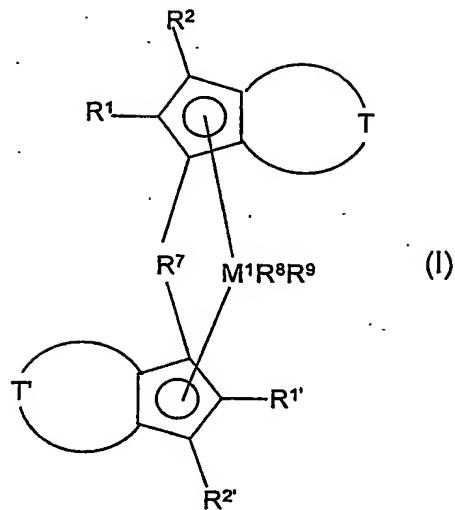
25

30

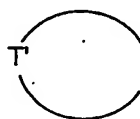
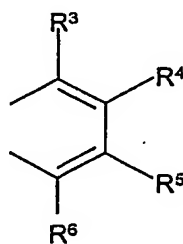
35

stehen kann und

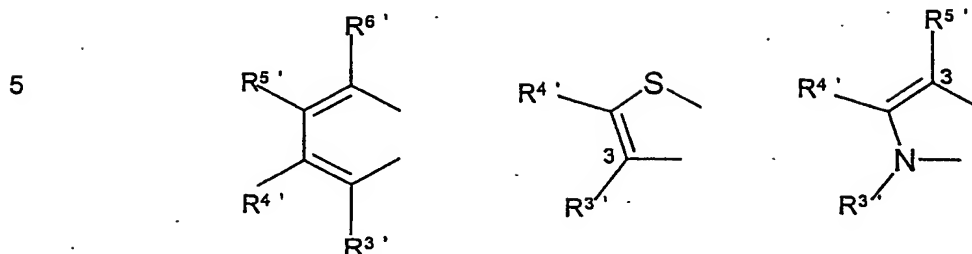
40



, bevorzugt für eine zweibindige substituierte 1,4-Buta-1,3-dienylengruppe



für eine zweibindige Gruppe wie



10 stehen kann, und die Indices  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  wie in Formel (I) definiert sind.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Metallocenen der Formel (I) mit oder ohne heterozyklische Cyclopentadienyllderivate im Ligandsystem mit Verbindungen durchgeführt, deren Substitutionen wie folgt sind:

- 15  $M^1$  ist gleich Zirkonium;  
 $R^1$ ,  $R^2$  sind gleich oder verschieden und stehen für eine  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt für Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *tert*-Butyl, *iso*-Butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder *iso*-Propyl;  
 $R^1$ ,  $R^2$  sind gleich oder verschieden und stehen für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder *iso*-Propyl, wobei ganz bevorzugt  $R^1$  gleich Methyl, Ethyl oder *iso*-Propyl und  $R^2$  gleich Wasserstoff ist;  
20  $R^3$ ,  $R^3$  sind gleich oder verschieden und stehen für eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Propylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-*tert*-Butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 9-Anthracenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-*tert*-butylphenyl oder 4-Trifluormethylphenyl; oder zwei Reste  $R^3$  mit  $R^4$  und/oder  $R^3$  mit  $R^4$  können ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere eine substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt eine unsubstituierte 1,4-Buta-1,3-dienylengruppe, und  $R^3$  kann auch Wasserstoff sein;  
25  $R^4$ ,  $R^4$  sind gleich oder verschieden und bedeuten entweder Wasserstoff oder bilden mit  $R^3$  bzw.  $R^3$  ein mono- oder polycyclisches Ringsystem, wobei Wasserstoff besonders bevorzugt ist;  
 $R^5$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^6$  sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, wie lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl;  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_4$ - $C_{18}$ -Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl; sowie fluorhaltiges  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl, wobei Wasserstoff besonders bevorzugt ist;  
30  
35  
40

$R^7$  bezeichnet ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten, wobei  $R^7$  besonders bevorzugt gleich  $\text{Si}(\text{Me})_2$ ,  $\text{Si}(\text{Ph})_2$ ,  $\text{Si}(\text{Et})_2$ ,  $\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})$ ,  $\text{Si}(\text{Me})(\text{SiMe}_3)$  ist; und  
 $R^8, R^9$  ist Chlor oder Methyl.

5

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Metallocenen der Formel (I) mit Verbindungen durchgeführt, deren Substitutionen wie folgt sind:

$M^1$  ist gleich Zirkonium;

$R^1, R^2$  sind gleich oder verschieden und stehen für Methyl, Ethyl oder Isopropyl ;

10  $R^1, R^2$  sind gleich oder verschieden und stehen für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Isopropyl , wobei bevorzugt  $R^2$  gleich Wasserstoff ist und  $R^1$  insbesondere gleich Methyl ist, und alle übrigen Substituenten wie oben definiert sind.

Die substituierten 1-Indanone gemäß den Formeln (III) oder (III') sind nach im Stand der Technik bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise dem in der WO 98/40331 beschriebenen Verfahren, auf einfache Weise zugänglich.

15

Die Addition der Reste  $R^2$  bzw.  $R^2$  an das Kohlenstoffatom der Ketogruppe erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Umsetzung des cyclischen Ketons mittels einer geeigneten Organometallverbindung  $M^3R_m^2\text{Hal}_n$  oder  $M^3R_m^2\text{Hal}_n$ , wobei  $M^3$  ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, Aluminium oder Titan ist und Hal Halogen bedeutet, z.B. einem Grignard-, einem Lithium-, einem Titan- oder einem Aluminium-Reagenz. Diese Organometallverbindungen sind ebenfalls nach Standardvorschriften des Standes der Technik auf einfache Weise zugänglich oder können kommerziell erworben werden. Die Synthese entsprechender Grignard-Reagenzien ist z.B. in Holm, 20 Torkil, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1981, 464-467, sowie in March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage 1992 sowie der dort angegebenen Literatur beschrieben. Der Fachmann wird je nach den spezifischen Substitutionsmustern und Reaktivitäten der umzusetzenden Indanonverbindungen geeignete Organometallverbindungen auswählen.

25

30 Nach der Umsetzung mit der geeigneten Organometallverbindung  $M^3R_m^2\text{Hal}_n$  oder  $M^3R_m^2\text{Hal}_n$  erfolgt eine Eliminierungsreaktion unter Ausbildung der Doppelbindung im 5-gliedrigen Ring. Diese kann beispielsweise mittels einer geeigneten verdünnten oder unverdünnten Säure induziert werden, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder auch organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und dergleichen, bevorzugt ist in den meisten Fällen  
35 etwa 6 N-Salzsäure.

35

Hierbei wird ein substituiertes Inden der Formel (IV) oder (IV') erhalten, das nach Deprotonierung am Methylenkohlenstoff des 5-gliedrigen Rings mit einem Reagenz  $R^7X_2$ , im einfachsten Fall beispielsweise einem Dialkyldichlorsilan, zu einer Verbindung der Formel (V) oder (V') umgesetzt  
40 wird. Die Deprotonierung erfolgt mit geeigneten Basen, wie *n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium, Me-

40

thyllithium, Kaliumhydrid, Dibutylmagnesium oder dergleichen. Entsprechende Verfahrensschritte sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in der WO 01/48034 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel (V) oder (V') werden anschließend mit deprotoniertem (III) oder (III') zum entsprechenden Ligandsystem (IIa) umgesetzt. Erfindungsgemäß erhält man dabei Liganden der Formel (IIa), die bevorzugt mindestens einen Indenylrest tragen, der in 2-, 3- und 4-Position mit jeweils einem von Wasserstoff verschiedenen Rest substituiert ist.

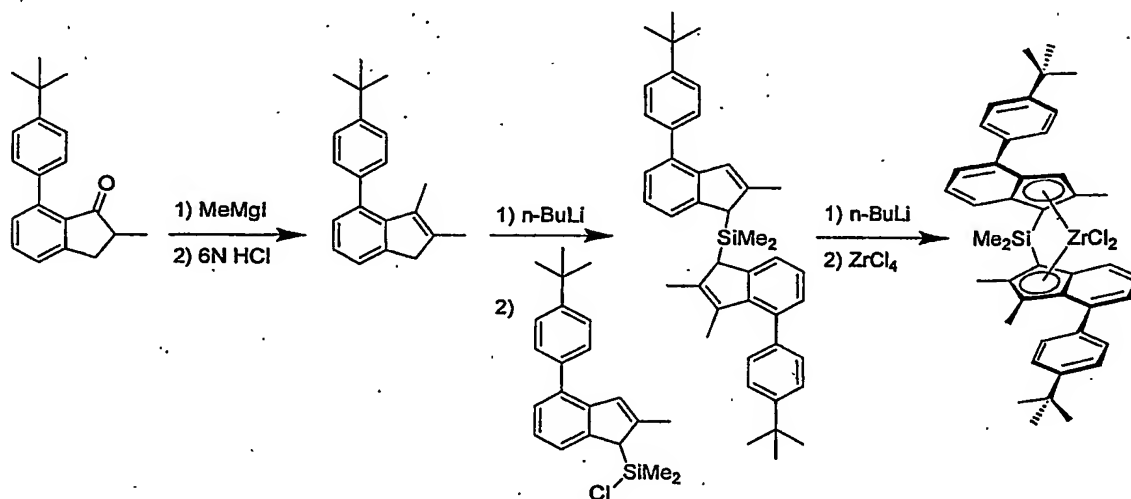
Die so erhaltenen Liganden (IIa) oder analog auch (II) werden wiederum durch Deprotonierung und anschließendes Umsetzen mit Verbindungen des Typs  $X_2M^1R^8R^9$  in die entsprechenden C1- oder C2-symmetrischen, bevorzugt C1-symmetrischen ansa-Metallocene der Formel (I) überführt. Bei der entsprechenden Vorgehensweise zur Synthese der Komplexe handelt es sich um bekannte Standardmethoden des Standes der Technik. Auf analoge Weise erhält man die entsprechenden heterozyklischen Systeme unter Verwendung der entsprechenden heteroatomhaltigen Kohlenwasserstoffgrundkörper, wie auch in der WO 98/22486 beschrieben und wie oben ausgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend nochmals an einem spezifischen

20

25

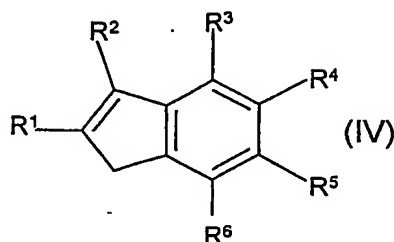
30



und nicht beschränkenden Ausführungsbeispiel veranschaulicht:

Hierbei wird ein substituiertes 1-Indanon, wie z.B. das abgebildete 7-(4'-t-Butylphenyl)-2-methyl-1-indanon, das nach WO 98/40331 hergestellt werden kann, mit einer alkylierenden Organometallverbindung, wie z.B. einem Grignard-, einem Lithium-, einem Titan- oder einem Aluminium-Reagenz umgesetzt. Nach einer säure-vermittelten Eliminierung wird ein 2,3,4-trisubstituiertes Inden erhalten, das mit einem silylierten Inden, das nach WO 01/48034 hergestellt werden kann, zu dem Liganden umgesetzt wird, welcher sich durch Standardmethoden in den Komplex überführen läßt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind auch Indene der Formel (IV) oder deren Doppelbindungsisomere



worin die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  die Bedeutung wie in Formel I haben

Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formel (I) sind hochaktive Katalysatorkomponenten für die Olefin-Homo- und Copolymerisation. Je nach Substitutionsmuster der Liganden können die Metallocene als Isomerengemisch anfallen. Die Metallocene werden für die Polymerisation bevorzugt diastereomerenrein eingesetzt.

Bevorzugt werden die racemischen bzw. pseudo-racemischen Metallocene der Formel (I) eingesetzt, sinnvoll ist aber auch die Verwendung von racemischen bzw. pseudo-rac-angereicherten (pseudo-)rac/(pseudo-)meso-Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formel (I) eignen sich insbesondere als Bestandteil von Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von mindestens einem Olefin in Gegenwart eines Katalysators, der mindestens einen Cokatalysator und mindestens ein Metallocen enthält.

#### Cokatalysatoren

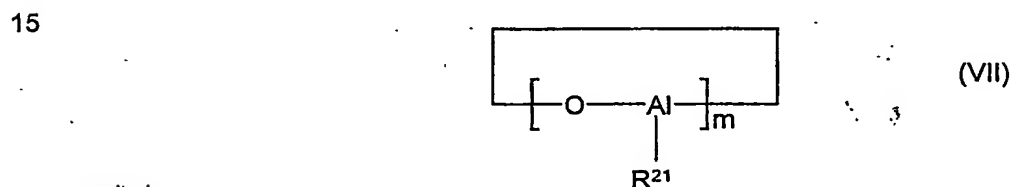
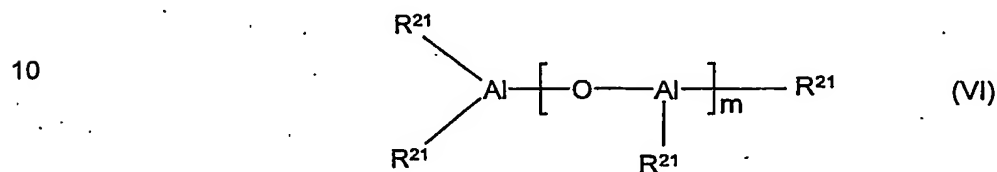
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen der Formeln (I) (Komponente A) als Organoübergangsmetallverbindung und mindestens einen Cokatalysator (Komponente B).

Der Cokatalysator bildet mit dem erfindungsgemäßen Metallocen der Formel (I) ein polymerisationsaktives Katalysatorsystem, wobei der Cokatalysator als kationenbildende Verbindung dient.

Geeignete kationenbildende Verbindungen (Komponente B), die in der Lage sind, durch Reaktion mit einer erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung diese in eine kationische Verbindung zu überführen, sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewissaurem Kation oder einer ionischen Ver-

bindung mit Brönsted-Säure als Kation. Im Falle von Metallocenkomplexen als Organoübergangsmetallverbindung werden die kationenbildende Verbindungen häufig auch als metalloceniunionenbildende Verbindungen bezeichnet.

- 5 Als Aluminoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090, beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (VI) oder (VII)



wobei

- 20  $\text{R}^{21}$  eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

- 25 Die Herstellung dieser oligomeren Aluminoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Aluminoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Aluminoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

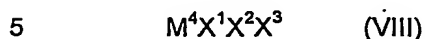
- 30 Weiterhin können als Komponente B) anstelle der Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (VI) oder (VII) auch modifizierte Aluminoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome durch Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- oder Amidreste ersetzt sind.

- 35 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung und die Aluminoxanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus der Organoübergangsmetallverbindung im Bereich von 10:1 bis 1000:1, bevorzugt von 20:1 bis 500:1 und



insbesondere im Bereich von 30:1 bis 400:1, liegt.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII)



bevorzugt, in der

10  $M^4$  ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

15  $X^1, X^2$  und  $X^3$  für Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryl, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

20 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII), in der  $X^1, X^2$  und  $X^3$  gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

25 Starke neutrale Lewissäuren, die sich als kationenbildende Verbindungen B) eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminiumtrialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie Pentafluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

30 Als ionische Verbindungen mit lewissäuren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (IX)



geeignet, in denen

35 Y ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

$Q_1$  bis  $Q_z$  für einfach negativ geladene Reste wie  $C_1-C_{28}$ -Alkyl,  $C_6-C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit  $C_1$ -

C<sub>10</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

- a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und
- 5 z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
- d der Differenz  $a - z$  entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.
- 10 Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylikation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylikation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nichtkoordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.
- 15 Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.
- 20 Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nichtkoordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.
- 25 Bevorzugte ionische Verbindungen B) sind vor allem N,N-Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borate, N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat oder N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat.
- 30 Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion  $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$ , oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf einer Trägeroberfläche gebunden sein.
- 35 Weitere geeignete kationenbildende Verbindungen B) sind in der WO 00/31090 aufgelistet.
- Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis
- 40

20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung.

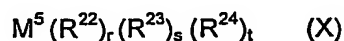
Geeignete kationenbildende Verbindungen B) sind auch Bor-Aluminium-Verbindungen wie Di-  
5 [bis(pentafluorphenylboroxy)]methylalan. Entsprechende Bor-Aluminium-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/06414 offenbart.

Es können auch Gemische aller zuvor genannten kationenbildenden Verbindungen B) eingesetzt  
werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und  
10 eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran.

Vorzugsweise werden sowohl die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung als auch  
die kationenbildenden Verbindungen B) in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische  
15 Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, bevorzugt sind.

Der Katalysator kann als weitere Komponente C) zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (X),

20



in der

25

$M^5$  ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

$R^{22}$

Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

30

$R^{23}$  und  $R^{24}$

Wasserstoff, Halogen,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

r

eine ganze Zahl von 1 bis 3

35

und

s und t

ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe  $r+s+t$  der Wertigkeit von  $M^5$  entspricht,

40

enthalten, wobei die Komponente C) nicht identisch mit der Komponente B) ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (X) eingesetzt werden.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (X) sind diejenigen bevorzugt, in denen

5

$M^5$  Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

$R^{23}$  und  $R^{24}$  für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl stehen.

10 Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (X) sind n-Butyllithium, n-Butyl-n-octyl-magnesium, n-Butyl-n-heptyl-magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium und Mischungen davon.

15 Wenn eine Metallverbindung als Komponente C) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysator enthalten, daß das molare Verhältnis von  $M^5$  aus Formel (X) zu Übergangsmetall  $M^1$  aus der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung von 800:1 bis 1:1, insbesondere von 200:1 bis 2:1, beträgt.

20 Besonders bevorzugt ist ein Katalysatorsystem enthaltend eine erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung (Komponente A) und mindestens einen Cokatalysator (Komponente B), welches zusätzlich einen Träger (Komponente D) enthält.

25 Um ein solches geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten, kann das trägerlose Katalysatorsystem mit einem Träger (Komponente D) umgesetzt werden. Prinzipiell ist die Reihenfolge der Zusammengabe von Komponente D), der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung und des Cokatalysators beliebig. Die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung und der Cokatalysator können unabhängig voneinander oder gleichzeitig fixiert werden. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

30

Als Komponente D) werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein können. Insbesondere kann die Komponente D) ein poröser Träger wie Talk, ein Schichtsilikat, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver (z.B. Polyolefin) sein.

35

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in

40 Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können.

nen, sind z.B.  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  oder  $B_2O_3$ . Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis  $5 \text{ ml/g}$  und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis  $500 \text{ }\mu\text{m}$  auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , einem Porenvolumen im Bereich von 0,5 bis  $3,5 \text{ ml/g}$  und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis  $350 \text{ }\mu\text{m}$ . Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , einem Porenvolumen im Bereich von 0,8 bis  $3,0 \text{ ml/g}$  und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von  $80$  bis  $300^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von  $100$  bis  $200^\circ\text{C}$  durchgeführt, wobei die Trocknung von  $100$  bis  $200^\circ\text{C}$  bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgt, oder der anorganische Träger kann bei Temperaturen von  $200$  bis  $1000^\circ\text{C}$  calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die gewünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder  $SiCl_4$ , aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.

Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit  $NH_4SiF_6$  zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die Stickstoff-, Fluor- oder Schwefelhaltige Gruppen enthalten, führen zu entsprechend modifizierten Kieselgeloberflächen.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten vorzugsweise ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrolen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxygruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann.

In einer bevorzugten Form der Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente B) in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

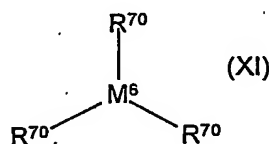
Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Organoübergangsmetallverbindungskatalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst die kationenbildende Verbindung auf der Trägerkomponente zu erzeugen und anschließend diese geträgerte kationenbildende Verbindung mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung in Kontakt zu bringen.

Als Cokatalysatorsysteme B) sind daher ebenfalls Kombinationen von Bedeutung, die durch Zusammengabe von folgenden Komponenten erhalten werden:

1. mindestens einer definierten Bor- oder Aluminiumverbindung,
2. mindestens einer neutralen Verbindung, die mindestens ein acides Wasserstoffatom besitzt,
3. mindestens einem Träger, bevorzugt einem anorganischen oxidischen Träger und optional einer Base, bevorzugt einer organischen stickstoffhaltigen Base, wie zum Beispiel einem Amin, einem Anilinderivat oder einem Stickstoffheterocyclus.

Die bei der Herstellung dieser Trägercokatalysatoren eingesetzten Bor- oder Aluminiumverbindung sind bevorzugt solche der Formel XI

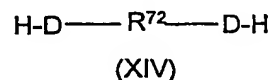
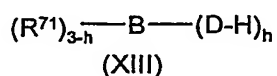
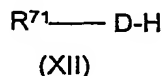


worin

- $\text{R}^{70}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl bedeuten, oder  $\text{R}^{70}$  ist eine  $\text{OSiR}^{77}_3$ -Gruppe, worin
- $\text{R}^{77}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl, bevorzugt Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkyl bedeuten, und
- $\text{M}^6$  gleich Bor oder Aluminium, bevorzugt Aluminium ist.

Besonders bevorzugt als Verbindungen der Formel XI sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium und Tri-isobutylaluminium zu nennen.

- Bei den neutralen Verbindungen, die mindestens ein acides Wasserstoffatom besitzen und mit Verbindungen der Formel (XI) reagieren können, handelt es sich bevorzugt um Verbindungen der Formeln XII, XIII oder XIV,



10 worin

15  $\text{R}^{71}$  gleich oder verschiedenen Wasserstoff, Halogen, eine borfreie  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkoxy,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Aryl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Halogenaryl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Aryloxy,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Arylalkyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Alkylaryl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Halogenalkylaryl, eine  $\text{Si}(\text{R}^{73})_3$ -Gruppe oder eine  $\text{CH}(\text{SiR}^{73})_2$ -Gruppe bedeutet, worin

$\text{R}^{73}$  eine borfreie  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkoxy,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Aryl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Halogenaryl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Aryloxy,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Arylalkyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Alkylaryl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Halogenalkylaryl ist, und

20  $\text{R}^{72}$  eine zweibindige  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Halogenalkylen,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Arylen,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Halogenarylen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Arylalkylen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Halogenarylalkylen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Alkylarylen,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Halogenalkylarylen bedeutet,

$\text{D}$  ist gleich ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder eine  $\text{NR}^{74}$ -Gruppe, worin  $\text{R}^{74}$  Wasserstoff oder ein  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Aryl ist, bevorzugt Sauerstoff und

25  $h$  1 oder 2 ist.

Geeignete Verbindungen der Formel (XII) sind Wasser, Alkohole, Phenolderivate, Thiophenolderivate oder Anilinderivate, wobei besonders die halogenierten und insbesondere die perfluorierten Alkohole und Phenole von Bedeutung sind. Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind Pentafluorphenol, 1,1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol oder 4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl.

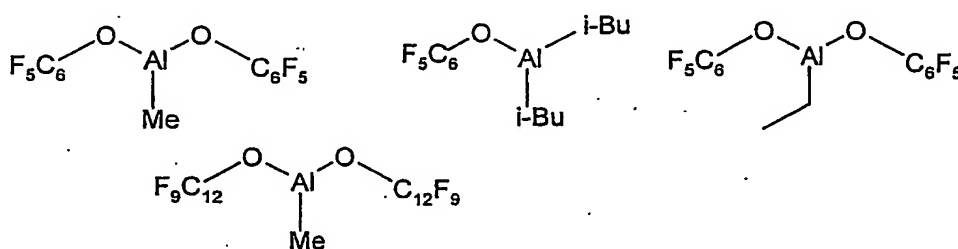
Geeignete Verbindungen der Formel (XIII) stellen Boronsäuren und Borinsäuren dar, wobei insbesondere Borinsäuren mit perfluorierten Arylresten, wie beispielsweise  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOH}$ , zu nennen sind.

Geeignete Verbindungen der Formel (XIV) sind Dihydroxyverbindungen, bei denen die zweibindige kohlenstoffhaltige Gruppe bevorzugt halogeniert und insbesondere perfluoriert ist. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat.

Beispiele für die Kombination von Verbindungen der Formel (XI) mit Verbindungen der Formel (XII) oder (XIV) sind Trimethylaluminium/Pentafluorphenol, Trimethylaluminium/1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol, Trimethylaluminium/4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl, Triethylaluminium/Pentafluorphenol oder Tri-

isobutylaluminium/Pentafluorphenol oder Triethylaluminium/4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat wobei beispielsweise Umsetzungsprodukte folgender Art gebildet werden können.

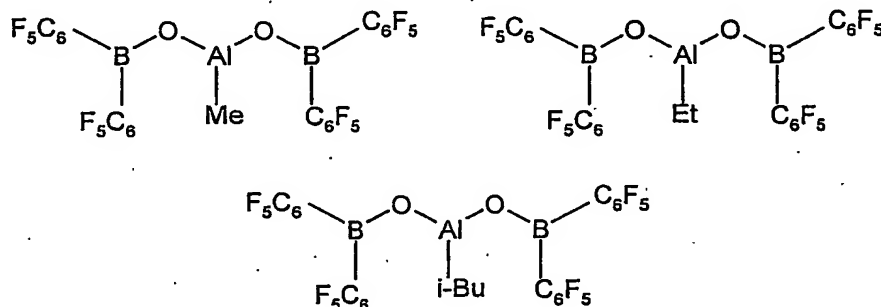
10



15

Beispiele für die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel (XI) mit mindestens einer Verbindung der Formel (XIII) sind:

20



25

30 Prinzipiell ist die Zusammengabe der Komponenten beliebig.

Gegebenenfalls werden die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel XI mit mindestens einer Verbindung der Formel XII, XIII oder XIV und optional der organischen Stickstoffbase zusätzlich noch mit einer Organometallverbindung der Formel VI, VII, VIII und / oder X kombiniert, um dann mit dem Träger das Trägercokatalysatorsystem B) zu bilden.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante werden die Komponenten 1 (Formel XI) und 2 (Formeln XII, XIII oder XIV) sowie die Komponenten 3 (Träger) und 4 (Base) separat zusammengegeben und anschließend miteinander umgesetzt, wobei die Umsetzung bevorzugt in einem inerten Lösungs-

40



oder Suspensionsmittel stattfindet. Der gebildete Trägercokatalysator B) kann vom inerten Lösungs- und Suspensionsmittel befreit werden, bevor er mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallkomponente und gegebenenfalls der Komponente C) zum Katalysatorsystem umgesetzt wird.

5

Es ist weiterhin möglich, den Katalysatorfeststoff zunächst mit  $\alpha$ -Olefinen, bevorzugt linearen  $C_2$ - $C_{10}$ -1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem

10 Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines  $\alpha$ -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum  
15 oder eine geeignete inerte Verbindung wie eine Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu erfindungsgemäßer Organoübergangsmetallverbindung beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

## 20 Polymerisationsverfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation, das heißt Homopolymerisation oder Copolymerisation, mindestens eines Olefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formeln (I).

25

In der Regel wird das Katalysatorsystem zusammen mit einer weiteren Metallverbindung C') der allgemeinen Formel (X), wobei diese sich von der oder den bei der Herstellung des Katalysatorsystems verwendeten Metallverbindungen C) der Formel (X) unterscheiden kann, als Bestandteil  
30 eines Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen eingesetzt. Die weitere Metallverbindung wird in der Regel dem Monomer oder dem Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomers von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Es ist auch möglich dem Katalysatorsystem beim Polymerisationsprozess zusätzlich eine oder mehrere weitere kationenbildende Verbindungen B) zuzusetzen.

35

Bei den Olefinen kann es sich um funktionalisierte, olefinische ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril, oder um unpolare olefinische Verbindungen handeln, worunter auch arylsubstituierte  $\alpha$ -Olefine fallen.

40

Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R^m-CH=CH-R^n$  polymerisiert, worin  $R^m$  und  $R^n$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und  $R^m$  und  $R^n$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

5

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder 4-Methyl-1-penten oder unsubstituierte oder substituierte vinylaromatische Verbindungen wie Styrol und Styrol-derivate, oder Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, 1,7-Octadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien oder cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen.

10

15

Besonders bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, oder Ethylen wird mit  $C_3-C_8$ - $\alpha$ -Olefinen wie Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen und/oder cyclischen Olefinen wie Norbornen und/oder Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Hexadien, Norbornadien, Ethylidennorbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert oder besonders bevorzugt wird Propylen mit Ethylen und/oder 1-Buten copolymerisiert. Beispiele für solche Copolymere sind Propylen/Ethylen-, Propylen/1-Buten-Copolymere, Ethylen/1-Hexen-, Ethylen/1-Octen-Copolymere, Ethylen/Propylen/Ethylidennorbornen- oder Ethylen/Propylen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

20

Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

25

30

Die Polymerisationen kann bei Temperaturen im Bereich von  $-60$  bis  $300^{\circ}\text{C}$  und Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis  $200^{\circ}\text{C}$ , insbesondere von 60 bis  $100^{\circ}\text{C}$ , und Drücke im Bereich von 5 bis 100 bar insbesondere von 15 bis 70 bar. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität kann bei der Polymerisation Wasserstoff verwendet werden. Weiterhin können auch übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden. Zur Polymerisation kann das erfindungsgemäße Katalysatorsystem direkt eingesetzt werden, das heißt es wird pur in das Polymerisationssystem eingeführt, oder es wird zur besseren Dosierbarkeit mit inerten Komponenten wie Paraffinen, Ölen oder Wachsen versetzt.

35

40

Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formeln (I) bzw. die sie enthaltenden Katalysatorsysteme zur Herstellung von Propylen-Ethylen-Copolymer oder Polypropylen/ Propylen-Ethylen-Copolymer – Mischungen.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Propylen-Ethylen-Copolymer oder Polypropylen/ Propylen-Ethylen-Copolymer – Mischungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems wie oben beschrieben.

- 10 Mit den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen werden Ethylen-Propylen-Copolymere, mit außerordentlich hoher Stereo-und Regiospezifität und hohen Ethylen-Einbauraten bei vergleichsweise niedrigem Ethylenpartialdruck erhalten. Während mit herkömmlichen Metallocenen, wie z.B. Dimethylsilandiylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid die Ethyleneinbaurate bis zu 10 Gew.-% beträgt werden mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren Einbauraten von 10 – 20 Gew.-% erhalten.

15

Das Copolymer, das mit den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen erhalten wurde, zeichnet sich gleichzeitig durch einen hohen Ethylengehalt bei einer hohen Isotaktizität des Polypropylenanteils aus.

- 20 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z. B. Rohre) geeignet. Die Formteile zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Zähigkeit, auch bei Temperaturen unter 20°C, in Verbindung mit hoher Steifigkeit aus. Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

25

30

35

40

## Beispiele

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Mol-

5 sieb absolutiert. Die Herstellung substituierten 1-Indanone erfolgte analog zu WO 98/40331. Die Synthese der Dimethylchlorsilyl-substituierten Indene erfolgte wie in DE19936185 oder analog zu der dort beschriebenen Vorschrift.

Beispiel 1: 7-(4'-*tert*-Butylphenyl)-1,2-dimethyl-1-inden

- 10 In einem 250 ml - Dreihalskolben wurden 6,1 g (250 mmol) Magnesiumspäne mit 10 ml Diethylether überschichtet und es wurde 1 ml Methyljodid zugegeben. Sobald die Reaktion ansprang, wurden die restlichen 14,6 ml Methyljodid (insgesamt 250 mmol) in 50 ml Diethylether so zugege-
- 15 ben, daß die Lösung leicht siedete. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 min unter Rückfluß gerührt. Danach wurde eine Lösung von 13,9 g (50 mmol) 7-(4'-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-1-indanon in 60 ml Diethylether innerhalb von 30 min bei 0°C zugetropft. Es wurde noch 1 h bei 0°C und 15 min bei Raumtemperatur gerührt und dann wurde vorsichtig bei Raumtemperatur Eis zu-
- 20 gegeben. Danach wurden bei Raumtemperatur 100 ml 6 N HCl zugetropft. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) wurden 100 ml Wasser und 100 ml Diethylether zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert.
- Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lö-
- 25 sungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das so erhaltene rote Öl (13,6 g) wurde aus 75 ml Ethanol umkristallisiert. 7-(4'-*tert*-Butylphenyl)-1,2-dimethyl-1-inden wurde mit einer Ausbeute von 10,1 g (36,5 mmol / 73 %) und in einer Reinheit von 99 % (GC) erhalten.
- <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,50 – 7,20 (m, 7H, arom. H), 3,41 (s, 2H, benzyl. H), 2,13 (s, 3H, Methyl), 1,61 (s, 3H, Methyl), 1,49 (s, 9H, *tert*-Butyl) ppm.

Beispiel 2: Darstellung von Dimethylsilandiyl-bis-(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-inden)

- 30 Zu 5,52 g (20 mmol) 7-(4'-*tert*-Butylphenyl)-2,3-dimethyl-1-inden in 40 ml Toluol / 5 ml THF wurden bei 0°C innerhalb von 20 min 8,8 ml *n*-BuLi (22 mmol, 2,5 M in Toluol) zuge-
- tropft. Es wurde noch 10 min bei 0°C und 1 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raum-
- temperatur wurde die rote Lösung bei 0°C zu einer Lösung von 1,29 g (10 mmol) Dimethyldichlor-
- 35 silan in 5 ml Toluol gegeben. Die Lösung wurde noch 10 min bei 0°C und dann 2 h bei 75°C ge-
- rührt. Die gelbe Suspension wurde zu 30 ml Wasser gegeben. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 30 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das so erhaltene braune Öl (7,4 g) wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan / Heptan 1:9, dann 1:4) gereinigt. Dimethylsilandiyl-bis-(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-inden) wurde mit einer
- 40 Ausbeute von 3,17 g (5,2 mmol / 52 %) und in einer Reinheit von 95 % (GC) in Form eines gelben

Öles erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,51 – 6,89 (m, 14H, arom. H), 3,72, 3,68 (2 x s, 2H), 2,19, 2,13 (2 x s, 6H, Methyl), 1,59 (s, 6H, Methyl), 1,38 (s, 18H, *tert*-Butyl), 0,01, -0,06, -0,19, -0,31, -0,39 (5 x s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ) ppm.

5

Beispiel 3: Darstellung von Dimethylsilandiyl-bis-(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-zirkonumdichlorid

10

Zu einer Lösung von 850 mg (1,4 mmol) Dimethylsilandiyl-bis-(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-inden) in 5 ml Diethylether wurden innerhalb von 5 min bei 0°C 1,16 ml (2,9 mmol, 2,5 M in Toluol) *n*-BuLi zugetropft. Die rote Lösung wurde 13 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden bei 0°C 326 mg (1,4 mmol) Zirkontetrachlorid zugegeben. Es wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene orange Feststoff wurde durch Filtration über eine G3-Fritte isoliert, zweimal mit je 5 ml Diethylether und 2 x mit je 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurde der Komplex mit einer Ausbeute von 494 mg (0,64 mmol / 46 %) und in einer Reinheit von > 95 % (NMR) in Form eines orangen Pulvers erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Rac: 7,81 – 6,69 (m, 14 H, arom. H), 2,00 (s, 6H, Methyl), 1,70 (s, 6H, Methyl), 1,36 – 1,30 (m, 24H, *tert*-Butyl,  $\text{SiMe}_2$ ) ppm.

15

Meso: 7,81 – 6,72 (m, 14 H, arom. H), 2,05 (s, 6H, Methyl), 1,78 (s, 6H, Methyl), 1,36 – 1,30 (m, 24H, *tert*-Butyl,  $\text{SiMe}_2$ ) ppm.

20

Beispiel 4: Darstellung von Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-inden)

25

Zu 25,0 g (90,5 mmol) 7-(4'-*tert*-Butylphenyl)-2,3-dimethyl-1-inden in 250 ml Toluol / 25 ml THF wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 20 min 38,0 ml *n*-BuLi (95 mmol, 2,5 M in Toluol) zugetropft. Es wurde noch 2 h bei 80°C gerührt, wobei das entstandene Li-Salz ausfiel. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 32,1 g (90,45 mmol) von 2-Methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-dimethylchlorsilyl-inden zugegeben. Nach dreistündigem Rühren bei 60°C war dünnsschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachzuweisen. Die Lösung wurde zu 250 ml Wasser gegeben. Nach dreimaliger Extraktion mit je 100 ml Toluol wurden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als gelber, glasartiger Rückstand mit einer Ausbeute von 53,9 g (quantitativ) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,54 – 7,03 (m, 14H, arom. H), 6,83 (s, 1H, C=C-H), 3,75 – 3,28, 2,34 – 1,95, 1,56 – 1,48 (3 X m, 11 H,  $\text{CH}_3$ , benzyl. H), 1,38, 1,37 (2 X s, 18H, *tert*-Butyl), -0,21, -0,23, -0,25, -0,28 (4 X s, 6 H,  $\text{SiMe}_2$ ) ppm.

30

35

Beispiel 5: Darstellung von Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid

5 Zu einer Lösung von 53,9 g (90,5 mmol) Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl) in 540 ml Diethylether wurden innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur 72,5 ml (181 mmol, 2,5 M in Toluol) *n*-BuLi zugetropft. Die rote Lösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden bei 0°C 22,2 g (95,1 mmol) Zirkontrachlorid zugegeben. Es wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene orange Feststoff wurde durch Filtration über eine G3-Fritte isoliert, zweimal mit je 100 ml Diethylether und  
10 zweimal mit je 200 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurde der Komplex mit einer Ausbeute von 34,8 g (46,1 mmol / 51 %) und in einer Reinheit von > 95 % (NMR) in Form eines orangen Pulvers erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 7,67 – 6,99 (m, 14 H, arom. H), 6,97 (s, 1H, C=C-H), 2,25, 1,97, 1,67 (3 X s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1,34 (s, 9H, *tert*-Butyl), 1,33 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 1,31 (s, 9H, *tert*-Butyl) ppm. Pseudo-meso: 7,69 – 6,87 (m, 14H, arom. H), 6,76 (s, 1H, C=C-H), 2,31, 2,15, 1,74 (3 X s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1,48 (s, 3H, SiMe), 1,34, 1,31 (2 X s, 18H, *tert*-Butyl), 1,22 (s, 3H, SiMe) ppm.

Beispiel 6: Darstellung von Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)

20 Zu 5,0 g (18,1 mmol) 7-(4'-*tert*-Butylphenyl)-2,3-dimethyl-1-inden in 50 ml Toluol / 5 ml THF wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 20 min 7,6 ml *n*-BuLi (19,0 mmol, 2,5 M in Toluol) zuge-  
tropft. Es wurde noch 2 h bei 80°C gerührt, wobei das entstehende Li-Salz ausfällt. Nach dem  
25 Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 6,93 g (18,1 mmol) von 2-Isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-dimethylchlorsilyl-inden zugegeben. Nach dreistündigem Rühren bei 60°C war dünnschicht-  
chromato-graphisch kein Edukt mehr nachzuweisen. Die Lösung wurde zu 50 ml Wasser gege-  
ben. Nach dreimaliger Extraktion mit je 50 ml Toluol wurden die vereinigten organischen Phasen  
über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Nach  
30 Trocknung im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als gelber, glasartiger Rückstand mit einer Ausbeute von 11,67 g (quantitativ) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,49 – 7,07 (m, 14H, arom. H), 6,82 (s, 1H, C=C-H), 3,91 – 1,45 (m, 9H, CH<sub>3</sub>, benzyl. H, *iso*-Propyl-H), 1,37, 1,36 (2 X s, 18H, *tert*-Butyl), 1,27 – 1,05 (m, 6H, *iso*-Propyl-CH<sub>3</sub>), -0,19, -0,25, -0,27, -0,32 (4 X s, 6H, SiMe<sub>2</sub>) ppm.

35

Beispiel 7: Darstellung von Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-zirkonumdichlorid

Zu einer Lösung von 11,6 g (18,7 mmol) Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl) in 120 ml Diethylether wurden innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur 14,9 ml (37,3 mmol, 2,5 M in Toluol) *n*-BuLi zugetropft. Die rote Lösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden bei 0°C 4,6 g (19,6 mmol) Zirkontetrachlorid zugegeben. Es wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene orange Feststoff wurde durch Filtration über eine G3-Fritte isoliert, zweimal mit je 30 ml Diethylether und einmal mit 50 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurde der Komplex mit einer Ausbeute von 5,6 g (7,2 mmol / 38 %) und in einer Reinheit von > 95 % (NMR) in Form eines orangen Pulvers erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 7,70 – 6,84 (m, 14 H, aromat. H), 6,78 (s, 1H, C=C-H), 3,04 (q, 1H, *iso*-Propyl-CH), 1,99, 1,69 (2 X s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,34 (s, 9H, *tert*-Butyl), 1,32 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 1,31 (s, 9H, *tert*-Butyl), 1,01 (d, 6H, *iso*-Propyl-CH<sub>3</sub>) ppm. Pseudo-meso: 7,69 – 6,88 (m, 14H, aromat. H), 6,75 (s, 1H, C=C-H), 3,33 (q, 1H, *iso*-Propyl-CH), 2,07, 1,75 (2 X s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,51 (s, 3H, SiMe), 1,35, 1,30 (2 X s, 18H, *tert*-Butyl), 1,24 (s, 3H, SiMe), 1,15 (d, 6H, *iso*-Propyl-CH<sub>3</sub>) ppm.

Beispiel 8: 7-(4'-*tert*-Butylphenyl)-1-methyl-2-isopropyl-1-inden

In einem 250 ml - Dreihalskolben wurden 6,0 g (245 mmol) Magnesiumspäne mit 10 ml Diethylether überschichtet und es wurde 1 ml Methyljodid zugegeben. Sobald die Reaktion ansprang, wurden die restlichen 14,2 ml Methyljodid (insgesamt 245 mmol) in 50 ml Diethylether so zugegeben, daß die Lösung leicht siedete. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 min unter Rückfluß gerührt. Danach wurde eine Lösung von 13,9 g (49 mmol) 7-(4'-*tert*-Butylphenyl)-2-isopropyl-1-indanon in 60 ml Diethylether innerhalb von 30 min bei 0°C zugetropft. Es wurde noch 1 h bei 0°C und 15 min bei Raumtemperatur gerührt und dann wurde vorsichtig bei Raumtemperatur Eis zugegeben. Danach wurden bei Raumtemperatur 108 ml 6 N HCl zugetropft. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) wurden 100 ml Wasser und 100 ml Diethylether zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das so erhaltene rote Öl (quant.) wurde aus 75 ml Ethanol umkristallisiert. 7-(4'-*tert*-Butylphenyl)-1-methyl-2-isopropyl-1-inden wurde mit einer Ausbeute von 7,6 g (25 mmol / 51 %) und in einer Reinheit von 96 % (GC) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,45 – 7,08 (m, 7H, aromat. H), 3,31 (s, 2H, benzyl. H), 2,99 (q, 1H, isopropyl-C-H), 1,51 (s, 3H, Methyl), 1,37 (s, 9H, *tert*-Butyl), 1,12 (d, 6H, isopropyl-CH<sub>3</sub>) ppm.

Beispiel 9: Darstellung von Dimethylsilandiyl-(2-isopropyl-3-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-inden)

- Zu 7,6 g (25,0 mmol) 7-(4'-*tert*-Butylphenyl)-1-methyl-2-isopropyl-1-inden in 80 ml Toluol / 8 ml
- 5 THF wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 20 min 10,5 ml *n*-BuLi (26,3 mmol, 2,5 M in Toluol) zugetropft. Es wurde noch 2 h bei 80°C gerührt, wobei das entstandene Li-Salz ausfiel. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 8,9 g (25,0 mmol) von 2-Methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-dimethylchlorsilyl-inden zugegeben. Nach dreistündigem Rühren bei 60°C war
- 10 dünnenschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachzuweisen. Die Lösung wurde zu 50 ml Wasser gegeben. Nach dreimaliger Extraktion mit je 50 ml Toluol wurden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als gelber, glasartiger Rückstand mit einer Ausbeute von 15,6 g (quantitativ) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,51 – 7,09 (m, 14H, arom. H), 6,76 (s, 1H, C=C-H), 3,88 – 1,47 (m, 9H, CH<sub>3</sub>, benzyl. H, *iso*-Propyl-H), 1,38, 1,35 (2
- 15 X s, 18H, *tert*-Butyl), 1,29 – 1,04 (m, 6H, *iso*-Propyl-CH<sub>3</sub>), -0,20, -0,25, -0,28, -0,33 (4 X s, 6H, SiMe<sub>2</sub>) ppm.

- Beispiel 10: Darstellung von Dimethylsilandiyl-(2-isopropyl-3-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 20

- Zu einer Lösung von 15,6 g (25,0 mmol) Dimethylsilandiyl-(2-isopropyl-3-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-inden) in 125 ml Diethylether wurden innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur 10,5 ml (26,3 mmol, 2,5 M in Toluol) *n*-BuLi zugetropft. Die
- 25 rote Lösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden bei 0°C 5,8 g (25,0 mmol) Zirkontetrachlorid zugegeben. Es wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene orange Feststoff wurde durch Filtration über eine G3-Fritte isoliert, zweimal mit je 30 ml Diethylether und einmal mit 50 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wurde der Komplex mit einer Ausbeute von 9,2 g (11,7 mmol / 47 %) und in einer Reinheit von >
- 30 95 % (NMR) in Form eines orangen Pulvers erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Pseudo-rac: 7,73 – 6,81 (m, 14 H, arom. H), 6,79 (s, 1H, C=C-H), 3,07 (q, 1H, *iso*-Propyl-CH), 2,01, 1,71 (2 X s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,35 (s, 9H, *tert*-Butyl), 1,33 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>) 1,32 (s, 9H, *tert*-Butyl), 0,99 (d, 6H, *iso*-Propyl-CH<sub>3</sub>) ppm. Pseudo-meso: 7,73 – 6,84 (m, 14H, arom. H), 6,74 (s, 1H, C=C-H), 3,35 (q, 1H, *iso*-Propyl-CH), 2,09, 1,77 (2 X s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,53 (s, 3H, SiMe), 1,35, 1,31 (2 X s, 18H, *tert*-Butyl), 1,26 (s, 3H, SiMe), 1,16 (d, 6H, *iso*-Propyl-CH<sub>3</sub>) ppm.
- 35



## Polymerisation

Es bedeuten

- PP = Polypropylen
- 5 MC = Metallocen
- Kat = geträgertes Katalysatorsystem
- h = Stunde
- Ndm<sup>3</sup> = Normliter
- UpM = Umdrehungen pro Minute
- 10 VZ = Viskositätszahl in cm<sup>3</sup>/g
- M<sub>w</sub> = Molmassengewichtsmittel in g/mol
- M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = Molmassenverteilung, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie
- SD = Schüttdichte in g/dm<sup>3</sup> und
- Smp. = Schmelzpunkt in °C, ermittelt durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) bei
- 15 einer Aufheiz- und Abkühlrate von 10 °C / min.
- TT = TriadenTaktizität in Prozent ermittelt durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie
- RI = Regiofehler in %; ermittelt durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

## 20 Beispiel 11:

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

- 75,5 mg (0.10 mmol) Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid wurden bei Raumtemperatur in 4,3 cm<sup>3</sup> (20 mmol
- 25 Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA) gelöst. Die Lösung wurde mit 3,7 cm<sup>3</sup> Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25°C 1 h gerührt. Diese Lösung wurde portionsweise unter Rühren zu 4,0 g SiO<sub>2</sub> (Typ MS 948, W.R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1,6 ml/g, calciniert bei 600°C) gegeben und der Ansatz nach beendeter Zugabe 10 min gerührt. Das Verhältnis Volumen
- 30 der Lösung zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1,25. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 4 h bei 40°C und 10<sup>-3</sup> mbar getrocknet. Es wurden 5,5 g eines frei fließenden Pulvers erhalten.

Polymerisation:

- 35 Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült worden war, wurde mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm<sup>3</sup> 20 %iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 2 g des geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm<sup>3</sup> Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 70°C aufgeheizt und das
- 40 Polymerisationssystem 1 h bei 70°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen ge-

stoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 2,9 kg Polypropylen-Pulver.

Die Katalysatoraktivität betrug 105 kg PP / (g MC x h) oder 1,5 kg PP / (g Kat x h)

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf: Smp. 148 °C ;

5  $M_w = 2,6 \times 10^5 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 5,0$ .

#### Beispiel 12:

10 Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

78,3 mg (0,10 mmol) Dimethylsilandiyl-(2,3-dimethyl-4-(4-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid (Beispiel 10) wurden bei Raumtemperatur in 4,3 cm<sup>3</sup> (20 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA) gelöst. Die Lösung wurde mit 3,7 cm<sup>3</sup> Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25°C 1 h gerührt. Diese Lösung wurde portionsweise unter Rühren zu 4,0 g SiO<sub>2</sub> (Typ MS 948, W.R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1,6 ml/g, calciniert bei 600°C) gegeben und der Ansatz nach beendeter Zugabe 10 min gerührt. Das Verhältnis Volumen der Lösung zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1,25. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 4 h bei 40°C und 10<sup>-3</sup> mbar getrocknet. Es wurden 5,5 g eines frei fließenden Pulvers erhalten.

#### Polymerisation:

Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült worden war, wurde mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm<sup>3</sup> 20 %iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 2 g des geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm<sup>3</sup> Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 70°C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei 70°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 2,4 kg Polypropylen-Pulver.

Die Katalysatoraktivität betrug 77 kg PP / (g MC x h) oder 1,2 kg PP / (g Kat x h)

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf: Smp. 144 °C ;

35  $M_w = 3,7 \times 10^5 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 7$ .

## Beispiel 13:

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

78,3 mg (0,10 mmol) Dimethylsilandiyl-(2-isopropyl-3-methyl-4-(4-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(4-*tert*-butylphenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid (Beispiel 13) wurden bei Raumtemperatur in 4,3 cm<sup>3</sup> (20 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA) gelöst. Die Lösung wurde mit 3,7 cm<sup>3</sup> Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25°C 1 h gerührt. Diese Lösung wurde portionsweise unter Rühren zu 4,0 g SiO<sub>2</sub> (Typ MS 948, W.R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1,6 ml/g, calciniert bei 600°C) gegeben und der Ansatz nach beendeter Zugabe 10 min gerührt. Das Verhältnis Volumen der Lösung zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1,25. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 4 h bei 40°C und 10<sup>-3</sup> mbar getrocknet. Es wurden 5,5 g eines frei fließenden Pulvers erhalten.

15 Polymerisation:

Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült worden war, wurde mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm<sup>3</sup> 20 %iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 2 g des geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm<sup>3</sup> Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 70°C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei 70°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 3,4 kg Polypropylen-Pulver.

Die Katalysatoraktivität betrug 108 kg PP / (g MC x h) oder 1,7 kg PP / (g Kat x h). Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf: Smp. 146 °C ; M<sub>w</sub> = 4,0×10<sup>5</sup> g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 8.

## Beispiel 14:

30

Copolymerisation mit Katalysatorsystem Beispiel 11:

Ein trockener 5 dm<sup>3</sup>-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült worden war, wurde mit 3 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm<sup>3</sup> 20 %iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt, im folgenden wurden 10 bar Ethylen auf-  
gepresst und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm<sup>3</sup> Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 70°C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei 70°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 2,1 kg Ethylen-Propylen-Copolymer-Pulver.

40

Die Katalysatoraktivität betrug 111 kg PP/PE-Copolymer / (g MC x h) oder 2,1 kg PP-PE / (g Kat x h). Das Copolymer wies die folgenden Eigenschaften auf:  $M_w = 0,57 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 3,6$ ,  $M_w$  (Copo) /  $M_w$  (Homo) = 0,48, C2-Einbau: 16,7 Gew.-%.

5

Vergleichsbeispiel:

Analog zu Beispiel 11 wurde ein Katalysatorsystem mit Dimethylsilandiylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid hergestellt und es wurde analog zu Beispiel 14 eine Copolymerisation durchgeführt. Es resultierten 1,9 kg Ethylen-Propylen-Copolymer-Pulver.

10

Die Katalysatoraktivität betrug 130 kg PP/PE-Copolymer / (g MC x h) oder 1,9 kg PP-PE / (g Kat x h). Das Copolymer wies die folgenden Eigenschaften auf:  $M_w = 1,39 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,7$ ,  $M_w$  (Copo) /  $M_w$  (Homo) = 0,26, C2-Einbau: 6,5 Gew.-%.

15

20

25

30

35

40

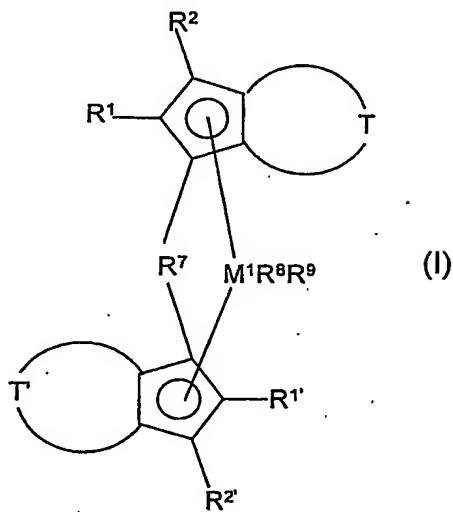
## Patentansprüche

## 1. Übergangsmetallverbindung der Formel (I)

5

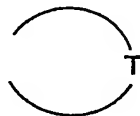
10

15



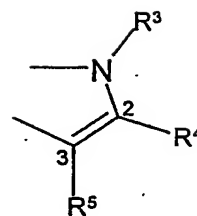
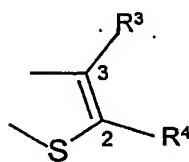
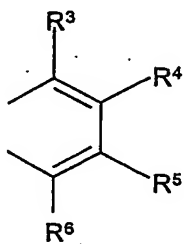
worin

20



für eine zweibindige Gruppe wie

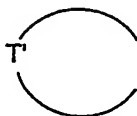
25



30

steht und

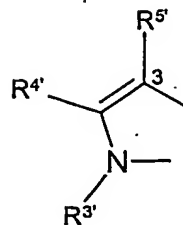
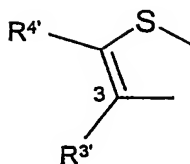
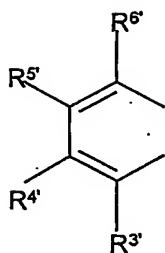
35



für eine zweibindige Gruppe wie

40

5



10

steht, und worin

15

$M^1$  gleich Titan, Zirkonium oder Hafnium ist;

$R^1, R^2$  gleich oder verschieden sind und eine  $C_1-C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten;

$R^1, R^2$  gleich oder verschieden sind, gleich oder ungleich  $R^1$  oder  $R^2$  sind, und Wasserstoff oder eine  $C_1-C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten;

$R^3$  eine  $C_1-C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist oder  $R^3$  mit  $R^4$  ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bildet, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann;

$R^3$  Wasserstoff oder eine  $C_1-C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist oder  $R^3$  mit  $R^4$  ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bildet, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann;

20

$R^4, R^4$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine  $C_1-C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten;

$R^5, R^5, R^6, R^6$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine  $C_1-C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten;

25

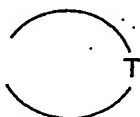
$R^7$  ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten ist, ausgewählt aus der Gruppe  $M^2R^{10}R^{11}$ , worin  $M^2$  Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff ist und  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder eine  $C_1-C_{20}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe bedeuten;

30

$R^8, R^9$  gleich oder verschieden sind und Halogen, lineares oder verzweigtes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenolat sind, oder  $R^8$  und  $R^9$  miteinander verknüpft sind und ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann.

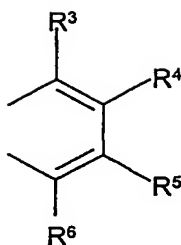
35

2. Übergangsmetallverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

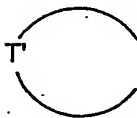


40

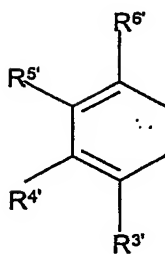
für



steht, und



für



steht, wobei die Substituenten  $R^3$  bis  $R^6$  und  $R^{3'}$  bis  $R^{6'}$  wie in Formel (I) definiert sind.

3. Übergangsmetallverbindung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

$M^1$  gleich Zirkonium ist;

$R^1, R^2$  gleich oder verschieden sind und eine  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe bedeuten;

$R^1, R^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl sind;

$R^3, R^{3'}$  gleich oder verschieden sind und eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylgruppe bedeuten oder zwei Reste  $R^3$  mit  $R^4$  und/oder  $R^{3'}$  mit  $R^{4'}$  ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann, und  $R^{3'}$  auch Wasserstoff sein kann;

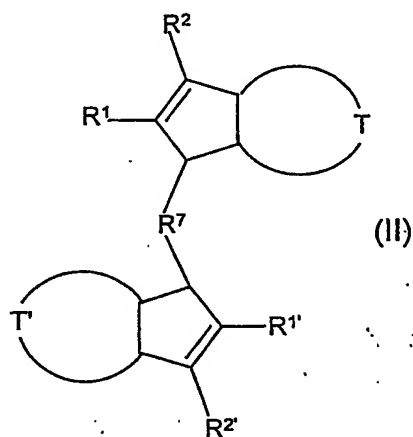
$R^4, R^{4'}$  gleich oder verschieden sind und entweder Wasserstoff bedeuten oder  $R^4$  mit  $R^3$  und/oder  $R^{4'}$  mit  $R^{3'}$  ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden;

$R^5, R^5, R^6, R^6$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl;  $C_6$ -

$C_{20}$ -Aryl,  $C_4$ - $C_{18}$ -Heteroaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl; sowie fluorhaltiges  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, oder  $C_7$ - $C_{20}$ -Arylalkyl bedeuten;

$R^7$  ein verbrückendes Strukturelement  $SiR^{10}R^{11}$  ist und  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sind und eine  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe bedeuten und  $R^8$ ,  $R^9$  gleich Chlor oder Methyl ist.

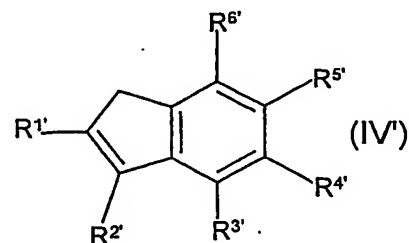
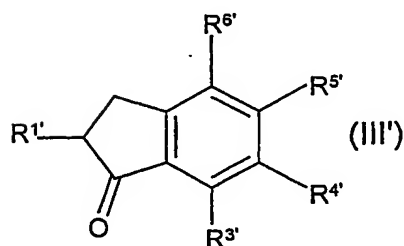
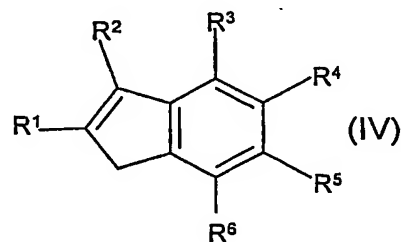
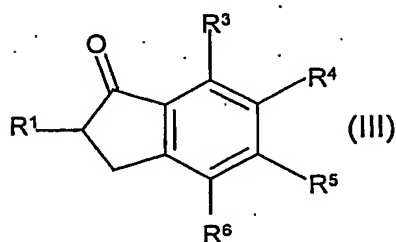
4. Ligandensystem der Formel (II) oder seiner Doppelbindungsisomere,



worin die Variablen wie in Formel (I) definiert sind.

5. Verfahren zur Herstellung von *ansa*-Metallocenen der Formel (I), umfassend folgende Schritte:

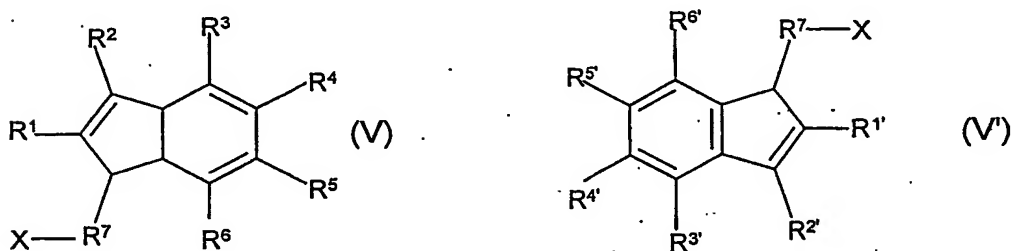
a) Umsetzen eines 1-Indanons der Formel (III) oder (III') mit einer Organometallverbindung  $M^3R_m^2Hal_n$  bzw.  $M^3R_m^2Hal_n$  und anschließende Eliminierung zum substituierten Inden der Formel (IV) bzw. (IV'),





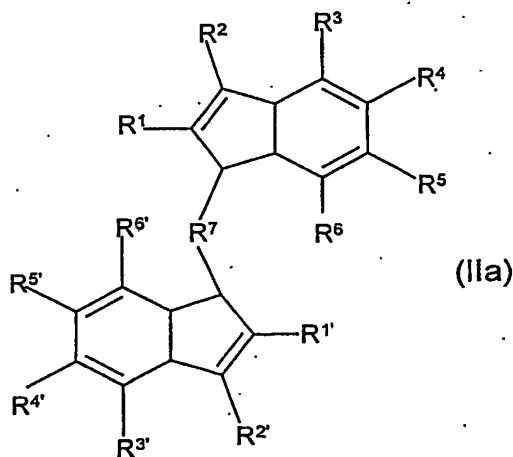
worin die Variablen  $R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^3, R^{3'}, R^4, R^{4'}, R^5, R^6$  und  $R^{6'}$  die Bedeutung wie in Formel (I) haben,  $M^3$  ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, Aluminium oder Titan ist, Hal Halogen bedeutet, m eine ganze Zahl ist und gleich oder größer 1 ist und die Summe von  $m+n$  gleich der Wertigkeit von  $M^3$  entspricht;

- b) Deprotonieren des substituierten Indens der Formel (IV) bzw. (IV') und anschließendes Umsetzen des deprotonierten Indens mit Verbindungen des Typs  $R^7X_2$  zu Verbindungen gemäß Formel (V) bzw. (V') oder deren Doppelbindungsisomere,



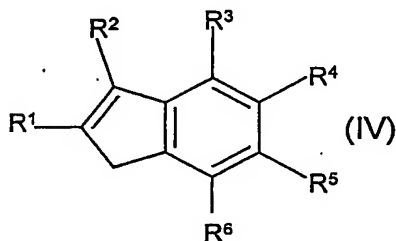
wobei X gleich Cl, Br, I oder O-Tosyl ist und  $R^7$  die Bedeutung wie in Formel I hat;

- c) Umsetzen der Verbindung gemäß Formel (V) oder (V') mit einem weiteren deprotonierten Inden, welches durch Deprotonierung von (IV) oder (IV') erhalten wurde, zum Ligandsystem der Formel (IIa) oder seiner Doppelbindungsisomere,



- d) Deprotonieren des Ligandsystems der Formel (IIa) oder seiner Doppelbindungsisomere und Umsetzen mit Verbindungen des Typs  $X_2M^1R^8R^9$  zum ansa-Metalocen der Formel (I), wobei X die Bedeutung wie in Formel V hat und  $M^1, R^8$  und  $R^9$  die Bedeutungen wie in Formel (I) haben.

6. Inden der Formel (IV) oder seines Doppelbindungsisomers,

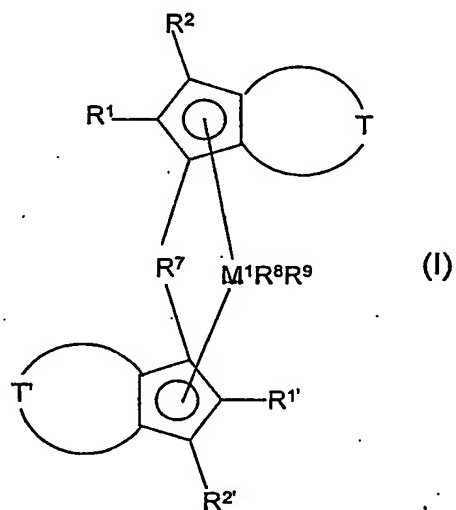


worin die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  die Bedeutung wie in Formel I haben.

7. Katalysatorsystem, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 sowie einen oder mehrere Cokatalysatoren und/oder Träger.
8. Verwendung eines Katalysatorsystems nach Anspruch 7 zur Herstellung eines Polyolefins, insbesondere eines Copolymers aus verschiedenen Olefinen.
9. Verwendung einer Verbindung der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung eines Polyolefins, insbesondere eines Copolymers aus verschiedenen Olefinen.
10. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9 zur Herstellung von Ethylen/Propylen-Copolymeren.
11. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetallverbindungen der Formel (I) mit speziellem Substitutionsmuster,



20 die entsprechenden Übergangsmetallverbindungen selbst und ihre Verwendung bei der Herstellung von Katalysatorsystemen sowie die Anwendung der Katalysatorsysteme bei der Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen.

25

30

35

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**